

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

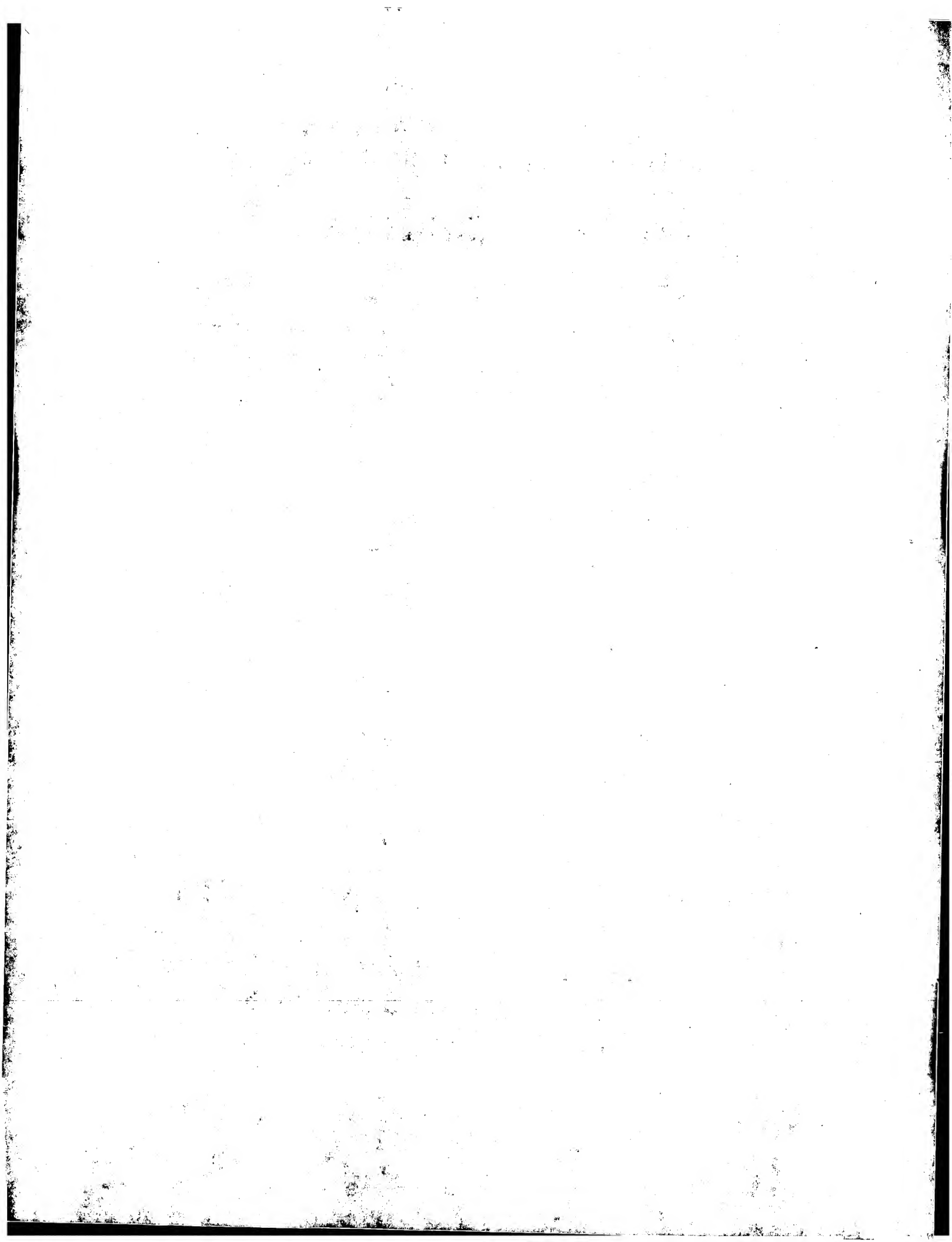
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
6 septembre 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/068323 A1**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C01B 31/02, H01B 9/04(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : NANO-  
LIGHT INTERNATIONAL LTD. [GB/CH]; Chemin de  
Bassy 19, CH-1247 Anières (CH).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/CH02/00102(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CROCI,  
Mirko [CH/CH]; Derrière-Les-Murs, CH-1580 Avenches  
(CH). BONARD, Jean-Marc [CH/CH]; 2, rue du Frêne,  
CH-1004 Lausanne (CH).(22) Date de dépôt international :  
21 février 2002 (21.02.2002)

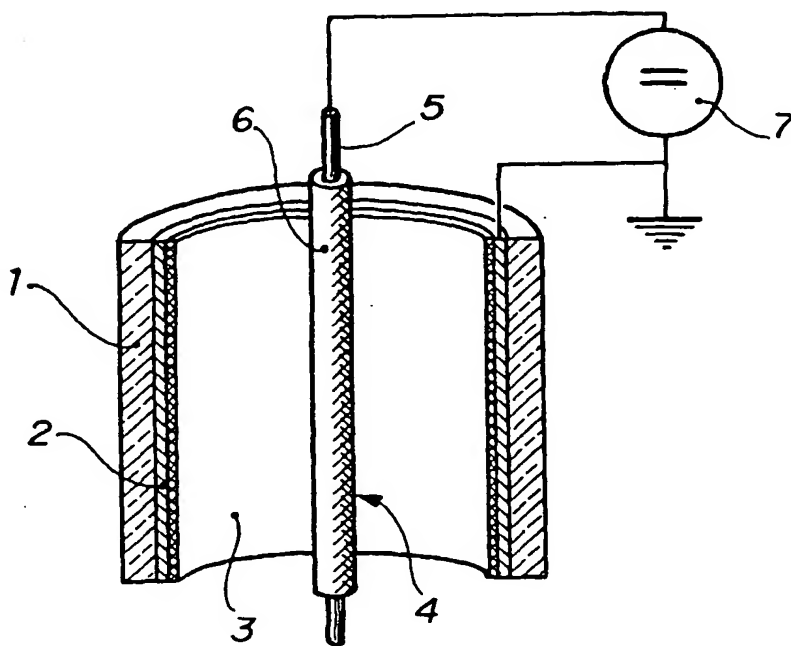
(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : KOVACS, Paul; Katzarov S.A., Rue des  
Epinettes 19, CH-1227 Geneva (CH).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
342/01 26 février 2001 (26.02.2001) CH(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR FORMING A COATING FILM, CONSISTING OF CARBON NANOTUBES, ON THE SURFACE  
OF A SUBSTRATE(54) Titre : PROCEDE POUR FORMER UN REVETEMENT, CONSTITUE DE NANOTUBES DE CARBONE, SUR LA SUR-  
FACE D'UN SUBSTRAT

(57) Abstract: The invention concerns a method for forming a coating film, consisting of nanotubes, the surface of a substrate, which consists in contacting said surface with a gaseous atmosphere containing at least a carbon compound and causing thermal decomposition of said compound; therefor the part of the substrate surface which is to be coated is subjected to direct heating with means different from means possibly used for heating the gaseous atmosphere. Thus the nanotubes are grown perpendicularly to the surface of the substrate, with uniform spacing of their axes. An electron-emitting cathode, wherein the electron-emitting source consists of such a coating film, exhibits better emitting homogeneity as well as reduced operating voltage, compared to a cathode provided with a carbon nanotube coating film formed with a method in conformity with prior art.

(57) Abrégé : Pour former un revêtement, constitué de nanotubes de carbone, sur la surface d'un substrat, on met cette surface

en contact avec une atmosphère gazeuse contenant au moins un composé de carbone et on provoque la décomposition thermique de ce composé. A ce effet, on soumet la partie de la surface du substrat destinée à recevoir le revêtement à un chauffage direct par un moyen distinct d'éventuel moyens de chauffage de l'atmosphère gazeuse. Ainsi, la croissance des nanotubes s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat, avec un espacement régulier de leurs axes. Une cathode émettrice d'électrons, dans laquelle la source émettrice d'électrons est constituée par un tel revêtement, présente une meilleure homogénéité d'émission ainsi qu'une tension de fonctionnement abaissée, par rapport à une cathode munie d'un revêtement de nanotubes de carbone formé par un procédé conforme à l'art antérieur.

WO 02/068323 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

PROCEDE POUR FORMER UN REVETEMENT, CONSTITUE DE NANOTUBES  
DE CARBONE, SUR LA SURFACE D'UN SUBSTRAT.

La présent invention a pour objet un procédé pour former, sur la surface d'un substrat, un revêtement constitué de nanotubes de carbone, selon lequel on met cette surface en contact avec une atmosphère gazeuse, contenant au moins un composé de carbone, susceptible de former une structure de nanotubes de carbone, par décomposition thermique au contact avec ledit substrat, et croissance de nanotubes de carbone à partir de la surface de celui-ci, et l'on maintient ladite surface à une température appropriée à cette décomposition thermique, pendant un temps suffisant pour permettre un degré de croissance désiré des nanotubes de carbone.

L'utilisation de nanotubes de carbone, c'est-à-dire de filaments tubulaires de carbone pur, à l'état cristallisé sous forme graphitique ayant une longueur de l'ordre de 1 à 100 micromètres et un diamètre de l'ordre de 0,01 à 0,1 micromètres (soit 10 à 100 nanomètres), présente un intérêt croissant en vue de la réalisation de sources émettrices d'électrons appropriées à l'emploi dans divers appareils scientifiques et industriels.

Par exemple, de telles sources émettrices d'électrons peuvent être avantageusement utilisées, au lieu d'émetteurs thermoélectroniques, dans des jauges à vide, notamment de type Bayard-Alpert ou encore dans des appareils détecteurs de champ magnétique, des éléments ionisants pour la spectrométrie de masse, des appareils amplificateurs de micro-ondes, et des éléments photoluminescents utilisant la conversion de lumière ultraviolette en lumière visible par une substance luminophore (matériau photoluminescent), dans lesquels la lumière UV est obtenue par bombardement électronique d'une atmosphère gazeuse renfermant de l'azote ou un composé d'azote, de manière à provoquer l'excitation de l'azote.

COPIE DE CONFIRMATION

Il est récemment apparu particulièrement avantageux d'utiliser une source émettrice d'électrons, comprenant un revêtement, constitué d'une pluralité de nanotubes de carbone, appliqués sur la surface d'un substrat conducteur électrique et adhérant sur cette surface en formant un film émetteur de champ, comme cathode émettrice d'électrons, fonctionnant sur le principe connu d'émission froide d'électrons (émission de champ par effet tunnel), pour la réalisation d'un tube d'éclairage luminescent destiné à remplacer les tubes fluorescents usuels et présentant sur ces derniers l'avantage de permettre d'éviter l'emploi de mercure dans l'atmosphère intérieure du tube.

Plus précisément, un tube luminescent de ce type comprend, outre ladite source d'électrons, une enceinte transparente ou translucide avantageusement réalisée en verre ayant de préférence une forme sphérique ou cylindrique sur la surface de laquelle est appliquée une couche de matière conductrice électrique, par exemple une couche métallique d'épaisseur assez faible pour assurer une bonne transparence de ce revêtement, elle-même recouverte d'une couche de matière électroluminescente ayant la propriété d'émettre de la lumière sous l'effet d'une excitation par un faisceau d'électrons. Le substrat supportant la source émettrice d'électrons est avantageusement disposé dans la partie centrale de l'enceinte, par exemple dans l'axe du tube dans le cas où l'enceinte est constituée par un tube cylindrique.

En vue de l'obtention d'une densité élevée d'émetteurs d'électrons, constituant le film émetteur de champ, ce qui constitue une condition nécessaire pour une irradiation uniforme et intense de la matière électroluminescente, il a récemment été proposé de former, sur la surface du substrat, le revêtement de nanotubes de carbone par décomposition chimique en phase vapeur à haute température d'une atmosphère gazeuse essentiellement constituée d'au moins un composé carboné approprié, tel que le monoxyde de carbone ou un hydrocarbure.

Conformément à un tel procédé, on réalise la décomposition d'un composé carboné ou d'un mélange de composés carbonés à l'état gazeux, dans une enceinte réactionnelle appropriée, par exemple constitué par un tube de quartz placé à l'intérieur d'un four permettant d'obtenir une température élevée, par exemple de l'ordre de 700 à 800°C, nécessaire pour provoquer cette décomposition, et la croissance des nanotubes de carbone sur la surface du support placé dans l'enceinte réactionnelle. Ce support est avantageusement constitué par un fil métallique préalablement revêtu d'une couche d'une matière ayant un effet catalytique sur les réactions de décomposition dudit composé et la croissance des nanotubes de carbone.

Un tel procédé permet de réaliser un film émetteur de champ de bonne qualité mais il présente néanmoins divers inconvénients en ce qui concerne son utilisation en vue de la fabrication d'un tube d'éclairage luminescent.

En particulier, pour l'obtention d'un film émetteur de champ ayant des propriétés uniformes sur la totalité de sa surface, il est nécessaire de soumettre toute la longueur du support à un chauffage également uniforme. Ceci implique l'utilisation d'installations de chauffage, telles que des fours tubulaires, dont le coût augmente en fonction de la longueur du substrat et peut devenir prohibitif dans le cas de la fabrication industrielle de tubes luminescents ayant une longueur de l'ordre d'un mètre.

D'autre part, après l'étape de formation du film émetteur de champ sur la cathode, il faut monter celle-ci en position axiale à l'intérieur de l'enceinte du tube luminescent. Pour cela, il faut réaliser une fixation mécanique solide ainsi que des contacts électriques adéquats, par exemple par soudage. Ces manipulations sont difficiles à réaliser et impliquent un important risque d'endommager les structures émettrices d'électrons et la couche de matière électroluminescente et, ainsi, de dégrader l'uniformité et

la stabilité de l'émission d'électrons et de la lumière produite par la matière électroluminescente.

La présente invention a pour objet de remédier aux inconvénients qui viennent d'être mentionnés.

A cet effet, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on soumet la partie de la surface du substrat destinée à recevoir le revêtement à un chauffage direct, par un moyen distinct d'éventuels moyens de chauffage de ladite atmosphère gazeuse.

Ainsi le procédé conforme à l'invention présente l'avantage de permettre la réalisation de la cathode émettrice d'électrons pour un tube luminescent en effectuant le dépôt du revêtement de nanotubes de carbone constituant le film émetteur de champ, sur la surface du substrat, après assemblage complet de ce dernier dans l'enceinte du tube luminescent, dont la paroi est déjà munie, sur sa surface intérieure, de la couche de matière électroluminescente, juste avant le scellage final et la mise sous vide du tube.

Il en résulte que ce procédé est parfaitement adapté à la fabrication industrielle de tubes fluorescents.

En outre, de façon tout à fait inattendue, le procédé selon l'invention présente, par rapport au procédé antérieurement connu, mentionné plus haut, selon lequel on porte l'atmosphère réactionnelle gazeuse, dans son ensemble, par des moyens de chauffage tels qu'un four tubulaire, à la température permettant la décomposition du composé carboné et la croissance des nanotubes de carbone, l'avantage que les nanotubes de carbone croissent avec leurs axes orientés perpendiculairement à la surface du substrat, ce qui leur confère un très haut degré d'alignement ainsi qu'un espacement régulier, alors que les nanotubes obtenus par ledit



procédé antérieur ont une direction de croissance essentiellement aléatoire.

La différence de structure ainsi obtenue se traduit par l'obtention d'une amélioration importante de l'homogénéité de l'émission des électrons ainsi qu'un abaissement de la tension de fonctionnement pour une cathode émettrice d'électrons obtenue par le procédé selon l'invention par rapport à une cathode obtenue par le procédé antérieur. On comprendra que l'invention permet ainsi une importante amélioration de la qualité d'un tube luminescent muni d'une telle cathode.

Comme matériau constitutif du substrat, on peut avantageusement utiliser toute matière métallique (par exemple le molybdène, le fer, le nickel ou encore des alliages de ces éléments entre eux ou avec d'autres éléments, notamment l'acier, un alliage de nickel chrome, un alliage de fer, aluminium et chrome, tel que celui commercialisé sous la dénomination "Kanthal"), ou bien une matière semi-conductrice (par exemple du silicium fortement dopé). On peut en outre éventuellement utiliser un verre spécial conducteur de l'électricité.

Le substrat peut avoir toute forme appropriée à l'utilisation envisagée pour la cathode émettrice d'électrons. Par exemple, le substrat peut être plan, notamment sous forme d'une plaquette, ou non planaire, en particulier sous forme d'un fil, d'un barreau, d'une sphère ou d'une demi sphère. Bien que l'on utilise, de préférence, un substrat rectiligne, celui-ci peut également être conformé en spirale ou constituer une bobine, ou encore être constitué par une pièce mécanique telle qu'une vis.

Avantageusement, on revêt la surface du substrat, préalablement à la formation du revêtement de nanotubes de carbone, d'une ou de plusieurs couches d'au moins une substance ayant un effet catalytique sur la décomposition du composé carboné et/ou la croissance des nanotubes de carbone.

Une telle substance catalytique peut par exemple consister en un sel de fer, nickel ou cobalt (par exemple l'un des sels suivants:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou un mélange de tels sels. On peut notamment employer une solution de tels sels ou mélanges de sels dans un solvant approprié tel que l'éthanol, par exemple avec une solution ayant une concentration en sel de l'ordre de 50mM. Lorsque l'on utilise une telle solution catalytique, l'application de la substance catalytique sur la surface du substrat peut être effectuée par simple immersion de courte durée du substrat dans un bain de solution ou encore par impression de cette surface au moyen d'un tampon plastique ou par nébulisation. On peut ainsi obtenir un film de catalyseur qui peut être continu sur toute la surface du substrat ou encore être structuré sous forme de plages séparées en vue de permettre la croissance sélective des nanotubes de carbone sur une partie seulement de cette surface.

Outre l'utilisation mentionnée plus haut, d'une solution catalytique, on peut effectuer une application de catalyseur sur la surface du substrat de toute autre manière appropriée, notamment par une méthode de déposition dite "electro-less", évaporation par faisceau d'électrons, pulvérisation cathodique, etc.

En variante, la substance catalytique peut ne pas être nécessaire ou bien être contenue dans la matière même du substrat, ce qui est par exemple le cas lorsque le substrat est en un métal de transition tel que le fer, le nickel ou le cobalt, ou un alliage contenant un tel métal. En particulier, l'utilisation d'un alliage nickel chrome de formule  $\text{Ni}_{80} \text{Cr}_{20}$  permet d'obtenir un effet catalytique du substrat lui-même.

Afin d'obtenir une amélioration du résultat de l'application de la matière catalytique sur le substrat, par exemple une meilleure adhérence de la matière déposée sur la surface du substrat, il

peut être avantageux de soumettre cette surface à un traitement de préparation préalable à cette application. Ainsi, par exemple, un tel traitement de surface peut être effectué par oxydation de cette surface dans l'air ou l'oxygène à température supérieure à 150°C, ou encore par chauffage dans une atmosphère réductrice, également réalisé de préférence à une température supérieure à 150°C, ou par tout autre technique appropriée telle qu'un traitement dans un plasma électrique, une attaque chimique ou tout autre genre de traitement de surface notamment, au moyen d'un acide ou d'une base, ou encore un traitement d'électro-polissage.

On peut aussi déposer sur la surface du support, avant l'application du catalyseur, une couche de matière favorisant l'adhésion de ce dernier, par exemple une couche de titane.

Avant l'opération proprement dite de formation du revêtement de nanotubes de carbone sur le substrat, il peut être avantageux de soumettre ce dernier à un traitement destiné à améliorer l'adhésivité de ce revêtement sur le substrat. Un tel traitement peut, par exemple, consister en un recuit sous vide ou encore sous un flux d'un gaz tel que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, l'ammoniaque ou encore un mélange de gaz, notamment un mélange d'hydrogène et d'azote.

Comme composé de carbone susceptible d'être décomposé en donnant lieu à la formation des nanotubes de carbone, on peut, avantageusement utiliser, par exemple, du monoxyde de carbone ou encore un hydrocarbure tel que l'acétylène, le méthane, l'éthylène, le butane, le benzène, ou un mélange de tels composés. Il peut être avantageux d'utiliser un gaz de dilution tel que l'hydrogène, l'ammoniac ou l'azote.

La pression sous laquelle on effectue ladite opération est avantageusement comprise entre  $10^{-5}$  et  $10.10^3$  millibars, de préférence entre  $10^{-3}$  et 200 millibars.

La croissance des nanotubes peut être effectuée sous flux de gaz ou bien sous atmosphère statique.

Avantageusement, la température du substrat est maintenue dans le domaine de 300°C à 1.500°C, pendant la formation des nanotubes.

Pour le chauffage du substrat, on peut procéder de toute manière appropriée. De préférence, on effectue ce chauffage par effet Joule, en faisant passer un courant électrique dans le matériau constitutif du substrat lui-même. Cependant, on peut également utiliser un support de substrat chauffant ou encore un filament de chauffage placé en contact avec le substrat ou au voisinage de celui-ci ou encore disposé dans la masse du substrat.

Après formation et croissance des nanotubes, il peut être avantageux d'effectuer un traitement permettant d'améliorer les propriétés de revêtement, notamment d'augmenter l'adhésivité des nanotubes sur la surface du substrat. Un tel traitement peut, par exemple, consister en un recuit, sous vide ou dans l'air, ou dans une atmosphère formée d'un autre gaz ou d'un mélange gazeux approprié, du substrat, revêtu par le revêtement de nanotubes de carbone. Avantageusement la limite inférieure du domaine de température approprié pour un tel traitement est de l'ordre de 150°C.

On va maintenant décrire, en détail, la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, à titre d'exemple non limitatif, en se référant au dessin annexé dans lequel :

La Figure 1 est une vue schématique, en perspective éclatée, avec une partie en coupe, d'une partie d'un tube luminescent muni d'une cathode émettrice d'électrons par émission de champ;

La Figure 2 représente une micrographie par microscopie électronique à balayage, montrant la structure d'un revêtement de nanotubes de carbone obtenu par le procédé selon l'invention;

La Figure 3 représente une micrographie par microscopie électronique à balayage, montrant la structure d'un revêtement de nanotubes de carbone obtenu par un procédé de décomposition chimique à haute température conforme à l'art antérieur;

La Figure 4 est une coupe schématique d'un dispositif expérimental pour la formation d'un revêtement de nanotubes de carbone, par le procédé selon l'invention, selon un premier mode de mise en oeuvre de ce procédé;

La Figure 5 est une coupe schématique d'un dispositif expérimental pour la formation d'un revêtement de nanotubes de carbone, par le procédé selon l'invention, selon un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé; et

La Figure 6 est un diagramme montrant une courbe caractéristique de la variation de l'intensité du courant d'émission de champ, mesuré pendant la croissance des nanotubes de carbone, lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention selon le mode utilisant le dispositif illustré à la Figure 5.

La Figure 7 est un diagramme montrant les courbes caractéristiques de la variation de l'intensité du courant d'émission de champ, en fonction de la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode, dans un tube luminescent comprenant une cathode fabriquée par application d'un procédé de formation d'un revêtement de nanotubes de carbone, respectivement selon l'invention et conformément à l'art antérieur.

Le tube luminescent partiellement représenté à la Fig. 1 comprend un tube cylindrique 1, en verre, dont l'intérieur délimite une enceinte à vide. Le tube 1 est fermé de manière étanche à ses deux

extrémités (non représentées) de façon à permettre de maintenir l'intérieur de l'enceinte sous un vide suffisamment poussé, de l'ordre de  $10^{-6}$  millibars, pour le fonctionnement du tube luminescent. La paroi intérieure du tube 1 est revêtue d'une couche transparente 2 d'un matériau conducteur électrique tel que l'oxyde d'indium et d'étain (désigné par la dénomination "ITO" ou "ATO"), elle-même recouverte d'une couche 3 de matériau électroluminescent, tel que le produit désigné par la dénomination commerciale "Lumilux B 45" de la Société Riedel de Haehn, de composition  $Y_2O_3S: Tb$ .

Une cathode 4 émettrice d'électrons par effet de champ, constitué par un fil métallique 5, par exemple un fil de "Kanthal" de 0,3 mm de diamètre, revêtu sur toute sa surface par une couche 6 de nanotubes de carbone, est disposée au centre du tube 1, parallèlement à l'axe de celui-ci.

Une source 7 de courant continu à haute tension, par exemple 1,5 kV, est connectée entre le fil métallique 5 de la cathode 4 et la couche 2 de matériau conducteur de manière à permettre de provoquer l'émission d'électrons par la cathode 4, afin de produire l'émission de lumière visible par excitation de la couche 3 de matière électroluminescente.

Comme on le voit à la Fig. 2, les nanotubes de carbone, obtenus par le procédé selon l'invention, ont un très haut degré d'alignement, résultant de leur croissance essentiellement dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat, ainsi qu'un espacement régulier.

En comparaison, les nanotubes de carbone obtenus par le procédé de déposition chimique en phase vapeur, à partir d'une atmosphère gazeuse à haute température, ont des directions de croissance orientées de manière aléatoire, comme cela apparaît clairement d'après la Fig. 3.

Ces différences dans la structure des revêtements obtenus, respectivement par le procédé selon l'invention, (Fig. 2) et par le procédé de l'art antérieur (Fig. 3) se traduisent par l'obtention d'une nette amélioration des caractéristiques de fonctionnement et de la qualité de l'émission lumineuse d'un tube luminescent dans lequel la cathode émettrice d'électrons est munie d'un revêtement de nanotubes de carbone obtenu par le procédé selon l'invention.

Plus précisément, l'emploi d'un tel revêtement permet une diminution importante de la tension de fonctionnement du tube tout en assurant une plus grande homogénéité et une densité supérieure de l'émission d'électrons par la cathode, dont il résulte également une meilleure homogénéité de l'émission lumineuse par la couche de matière luminescente.

On va maintenant donner des exemples, non limitatifs, illustrant la mise en oeuvre du procédé:

#### Exemple 1:

On utilise le dispositif, représenté à la Fig. 4, comprenant un tube cylindrique 1, en verre, ayant un diamètre de 42 mm et une épaisseur de paroi de 3 mm disposé verticalement et dont les extrémités supérieure et inférieure sont, respectivement, fermées par un flasque à vide 9 et un flasque à vide 12, en constituant ainsi une enceinte à vide 16.

Un fil de "Kanthal" 5 de 0,3 mm de diamètre, constituant le substrat destiné à être recouvert par un revêtement de nanotubes de carbone, est monté au centre du tube 1 parallèlement à l'axe de celui-ci. L'extrémité supérieure 5' du fil 5 est fixée sur un premier passage électrique étanche 8 traversant la paroi d'extrémité du flasque à vide 9, et l'extrémité inférieure du fil 5 est connectée avec une tresse souple en cuivre 10, reliée à un deuxième passage électrique étanche 11 traversant la paroi d'extrémité du flasque à vide 12.

Préalablement au montage du fil 5 dans le tube 1, on nettoie sa surface à l'acétone, puis au méthanol et enfin à l'éthanol et on le chauffe à 1000°C, sous atmosphère d'air, dans un four, pendant 12 heures, de façon à former une couche protectrice d'oxyde sur la surface du fil.

On laisse ensuite le fil 5 refroidir à la température ambiante et on le trempe pendant 3 secondes dans une solution de nitrate de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , dans l'éthanol ayant une concentration de 50mM par litre, puis on retire le fil de cette solution et on le sèche sous un courant d'azote. Cette opération permet de déposer sur la surface du fil une couche de nitrate de fer ayant un effet catalytique sur la décomposition thermique de composés carbonés en vue de la formation de nanotubes de carbone sur la surface du fil. Comme dans le cas du tube luminescent représenté à la Fig. 1, la paroi intérieure du tube 1 est revêtue d'une première couche 2 transparente d'oxyde d'indium et d'étain elle-même recouverte d'une deuxième couche 3 de matière électroluminescente.

Une source 13 de courant électrique alternatif, reliée au circuit primaire d'un transformateur 14, dont une borne du circuit secondaire est connectée au passage électrique 8 et l'autre au passage électrique 11 permet de chauffer le fil 5 par effet Joule. Un ampèremètre 18 permet de mesurer l'intensité du courant de chauffage du fil 5.

Une source 7 de courant continu à haute tension est, comme dans le cas du tube luminescent de la Fig. 1, connectée entre le fil 5 et la couche 3 de matière électroluminescente recouvrant la paroi intérieure du tube 1. Plus précisément, la borne négative de la source 7 est directement raccordée au passage électrique 8 et sa borne positive est raccordée au flasque 12 par l'intermédiaire d'un ampèremètre 15 qui permet ainsi la mesure de l'intensité du courant d'émission de champ pendant la formation des nanotubes de carbone sur la surface du fil 5.



Pour former un revêtement de nanotubes de carbone sur la surface du fil 5, tout en mesurant l'intensité du courant d'émission de champ au fur et à mesure de la croissance des nanotubes, on établit un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar à l'intérieur du tube 1 et l'on applique ensuite une tension continue de 1,5 kV entre le fil 5 et la couche de matière électroluminescente 3. Après quoi on chauffe le fil 5 à  $720^{\circ}\text{C}$ , par effet Joule en faisant passer un courant alternatif d'une intensité d'environ 1 Ampère. Après une période de 5 minutes de chauffage à  $720^{\circ}\text{C}$  dans le vide de  $10^{-6}$  mbar, on introduit dans le tube 1, un flux d'acétylène et on règle la pression partielle de l'acétylène à une valeur de  $10^{-3}$  mbar. Après une période d'environ 50 secondes, on détecte le début d'un courant d'émission de champ, mesuré au moyen de l'ampèremètre 15, ainsi que l'apparition de taches lumineuses sur la couche de matière électroluminescente 3.

Ce courant d'émission de champ résulte de la formation d'un revêtement 17 de nanotubes de carbone sur la surface du fil 5 en constituant ainsi une cathode émettrice d'électrons. Le flux d'électrons émis par cette cathode provoque l'excitation de la couche de matière électroluminescente 3. Comme représenté à la Fig. 6, le courant d'émission de champ augmente rapidement en fonction du temps d'exposition du fil 5 à l'atmosphère d'acétylène. On voit que l'intensité du courant d'émission de champ atteint une valeur de palier de l'ordre de  $10^{-5}$  Ampère au bout de 150 à 200 secondes, environ.

Parallèlement à cette augmentation d'intensité du courant d'émission de champ, qui traduit l'évolution de la croissance des nanotubes de carbone, les taches lumineuses augmentent en nombre jusqu'à occuper toute la surface de la couche 3. Ceci indique que la croissance du revêtement de nanotubes de carbone a atteint un degré d'avancement suffisant.

A ce moment, on arrête la croissance des nanotubes de carbone par interruption de l'alimentation en acétylène et l'on établit à nouveau un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar à l'intérieur du tube 1.

On maintient encore la température du fil 5 à  $720^{\circ}\text{C}$  pendant environ 15 minutes après la fin de l'opération de formation du revêtement de nanotubes de carbone sur le fil 5 afin d'augmenter l'homogénéité de la structure de ce revêtement.

#### Exemple 2:

On procède de manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1, toujours en utilisant le dispositif représenté à la Fig. 4, mais, au lieu d'effectuer la mesure de l'intensité du courant d'émission de champ pendant la formation du revêtement de nanotubes de carbone sur la surface du fil 5, on procède à cette mesure au cours d'une phase opératoire distincte de la formation de ce revêtement.

Plus précisément, on forme le revêtement 17 de nanotubes de carbone au cours d'une phase opératoire effectuée sans application de tension continue entre le fil 5 et la couche de matière électroluminescente 3. Ceci permet de régler la pression partielle de l'acétylène à 200 mbar, au lieu de  $10^{-3}$  mbar, et ainsi d'obtenir pour une durée de croissance donnée des nanotubes, un revêtement ayant une densité de tubes plus élevée que celle obtenue en procédant dans les conditions indiquées dans l'exemple 1.

On interrompt le processus de croissance des nanotubes de carbone, par évacuation de l'acétylène, au bout d'une période de formation du revêtement 17 d'une durée de 30 secondes, et l'on établit un vide de  $10^{-6}$  mbar à l'intérieur de l'enceinte.

Après quoi, on applique une tension continue de 5 kV entre le fil 5 et la couche de matière électroluminescente 3 et on mesure l'intensité lumineuse émanant de la surface externe du tube 1..

Si nécessaire, on procède à une série d'opérations alternées de formation du revêtement de nanotubes de carbone et de mesure du courant d'émission de champ, par répétition des deux phases opératoires qui viennent d'être décrites, jusqu'à l'obtention d'une cathode émettrice d'électrons permettant d'obtenir une intensité de courant d'émission de champ et une densité d'émetteurs d'électrons suffisantes, correspondant par exemple, respectivement, à des valeurs de 1 mA et 5 émetteurs par centimètre carré de surface de la couche de matière électroluminescente 3.

#### Exemple 3 :

On utilise le dispositif, représenté à la Fig. 5, similaire à celui de la Fig. 4 mais dans lequel le tube cylindrique 1 en verre est remplacé par un tube cylindrique 19 en aluminium, de mêmes diamètre et épaisseur que le tube 1, et dont la paroi intérieure ne comporte pas de couche de revêtement.

En outre, le dispositif de la Fig. 5 ne comprend pas le circuit d'alimentation en courant continu à haute tension .

Au moyen de ce dispositif, on forme un revêtement de nanotubes de carbone, sur la surface d'un fil de Kanthal, en procédant de manière analogue à celle décrite dans les exemples 1 et 2, sous une pression partielle d'acétylène de 200 mbar, tout en chauffant le fil 5 à 720°C par effet Joule, par passage d'un courant alternatif de 1 Ampère, pendant une période unique de croissance des nanotubes de carbone d'une durée de 30 minutes.

Comme on le voit à la Fig. 7, une cathode émettrice d'électrons par effet de champ, obtenue en formant un revêtement de nanotubes de carbone sur la surface d'un fil de Kanthal, par le procédé selon l'invention, de la manière décrite dans l'exemple 2, avec une durée totale de croissance de 3 minutes des nanotubes de carbone, permet d'obtenir une intensité de courant d'émission de champ, correspondant à la courbe I du diagramme de variation de

l'intensité en fonction de la tension continue appliquée entre la cathode émettrice et l'anode, nettement plus élevée que celle obtenue dans le cas d'une cathode obtenue en formant le revêtement de nanotubes de carbone par le procédé selon l'art antérieur (en effectuant la décomposition d'une atmosphère composée de 80% d'azote et 20% d'acétylène en volume, sous pression de 1 bar, chauffée à 720°C dans un four au contact d'un fil de Kanthal dépourvu de moyen de chauffage), correspondant à la courbe II du diagramme de la Fig. 7.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour former, sur la surface d'un substrat, un revêtement constitué de nanotubes de carbone, selon lequel on met cette surface en contact avec une atmosphère gazeuse, contenant au moins un composé de carbone, et susceptible de former une structure de nanotubes de carbone, par décomposition thermique au contact avec ledit substrat, et croissance de nanotubes de carbone à partir de la surface de celui-ci, et l'on maintient ladite surface à une température appropriée à cette décomposition thermique pendant un temps suffisant pour permettre un degré de croissance désiré des nanotubes de carbone, caractérisé en ce que l'on soumet la partie de la surface du substrat destinée à recevoir le revêtement à un chauffage direct par un moyen distinct d'éventuels moyens de chauffage de ladite atmosphère gazeuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit substrat est au moins partiellement constitué d'un matériau conducteur électrique et que l'on effectue le chauffage de la surface du substrat, destinée à recevoir le revêtement de nanotubes de carbone, par effet Joule.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le substrat est constitué d'un alliage de fer, aluminium et chrome.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le substrat est sous forme d'un fil.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit composé de carbone est choisi parmi le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et les mélanges d'au moins deux de ces composés.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé de carbone au moins un hydrocarbure

choisi parmi l'acétylène, le méthane, l'éthylène, le butane et le benzène.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la surface du substrat est revêtue, préalablement à la formation du revêtement de nanotubes de carbone, d'au moins une couche de substance ayant un effet catalytique sur la décomposition dudit composé de carbone et/ou la croissance des nanotubes de carbone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la matière constitutive du substrat a un effet catalytique sur la décomposition dudit composé carbone et/ou la croissance des nanotubes de carbone.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on soumet la surface du substrat, préalablement à la formation du revêtement de nanotubes de carbone, à un traitement destiné à améliorer l'adhésivité du revêtement sur le substrat.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit traitement consiste en un recuit sous vide ou sous un flux de gaz.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on maintient la surface du substrat à une température comprise entre 300°C et 1.500°C, pendant la décomposition thermique dudit composé de carbone.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on maintient ladite atmosphère gazeuse sous pression comprise entre  $10^{-5}$  et  $10 \cdot 10^3$  millibars, pendant la décomposition thermique dudit composé de carbone.

13. Application du procédé selon la revendication 1 pour fabriquer une source émettrice d'électrons.

14. Cathode émettrice d'électrons obtenue par application du procédé selon la revendication 1.

15. Tube luminescent comprenant une cathode selon la revendication 14.

1/3

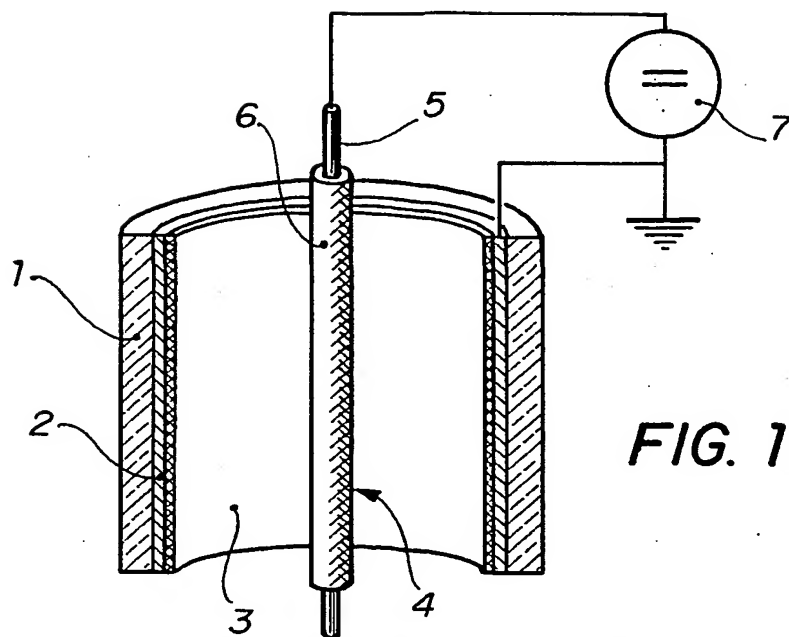


FIG. 1

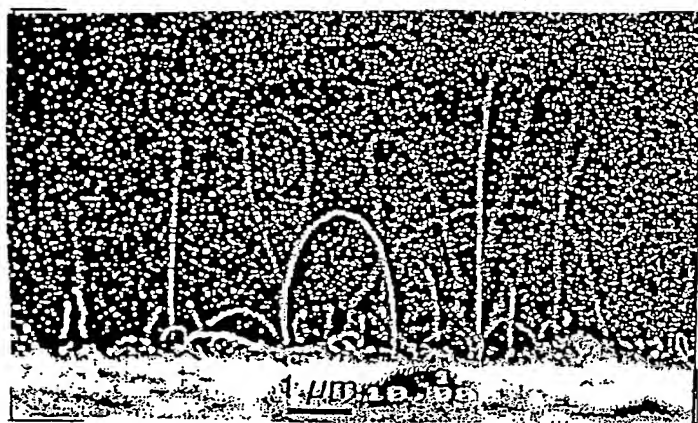


FIG. 2

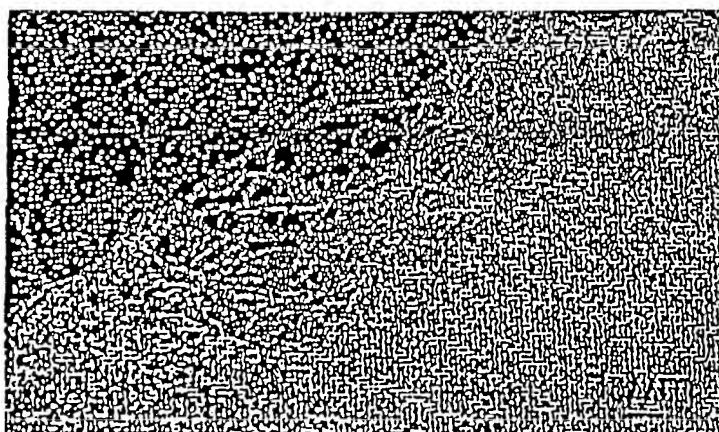
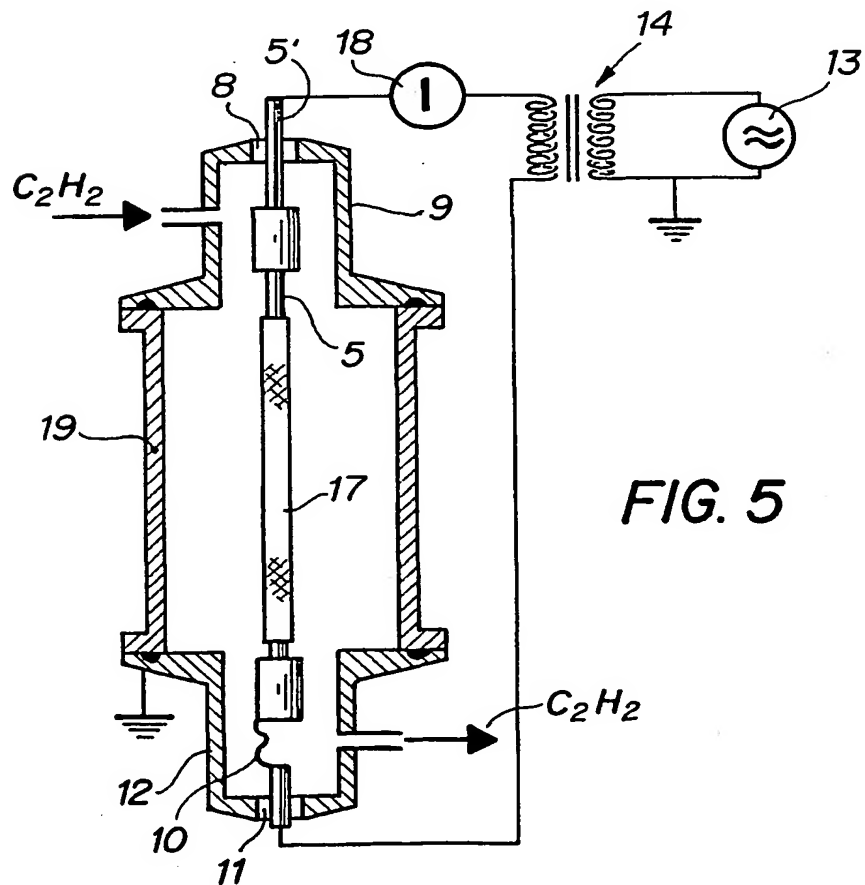
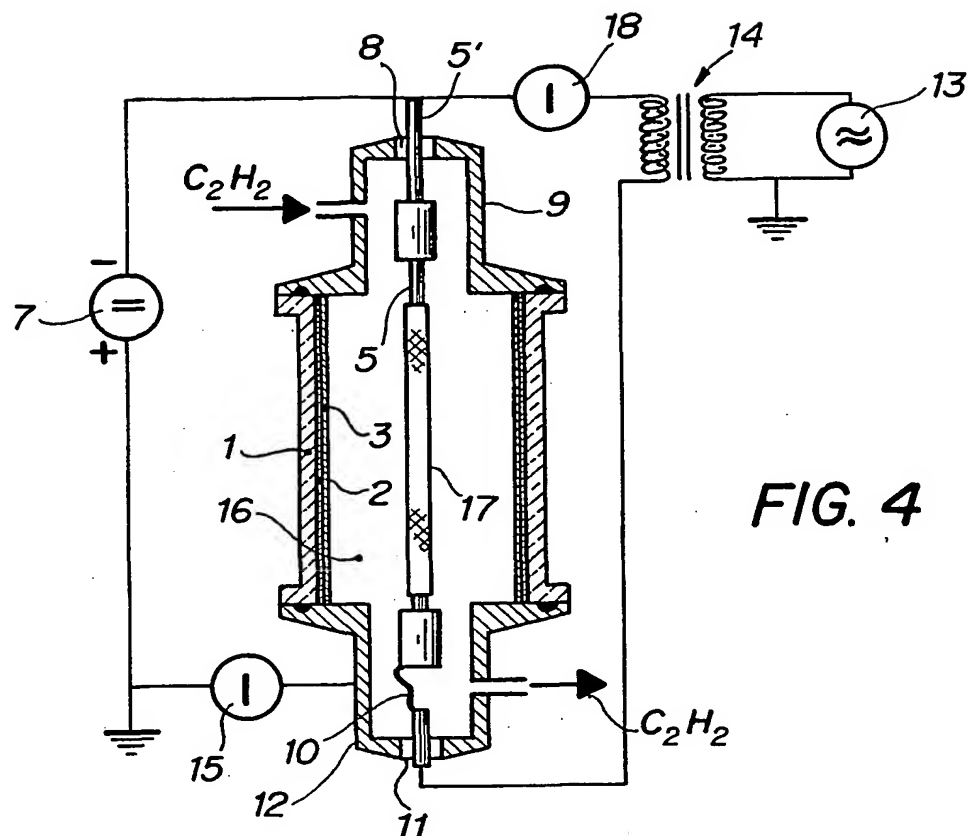


FIG. 3

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)



2/3



FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

3/3

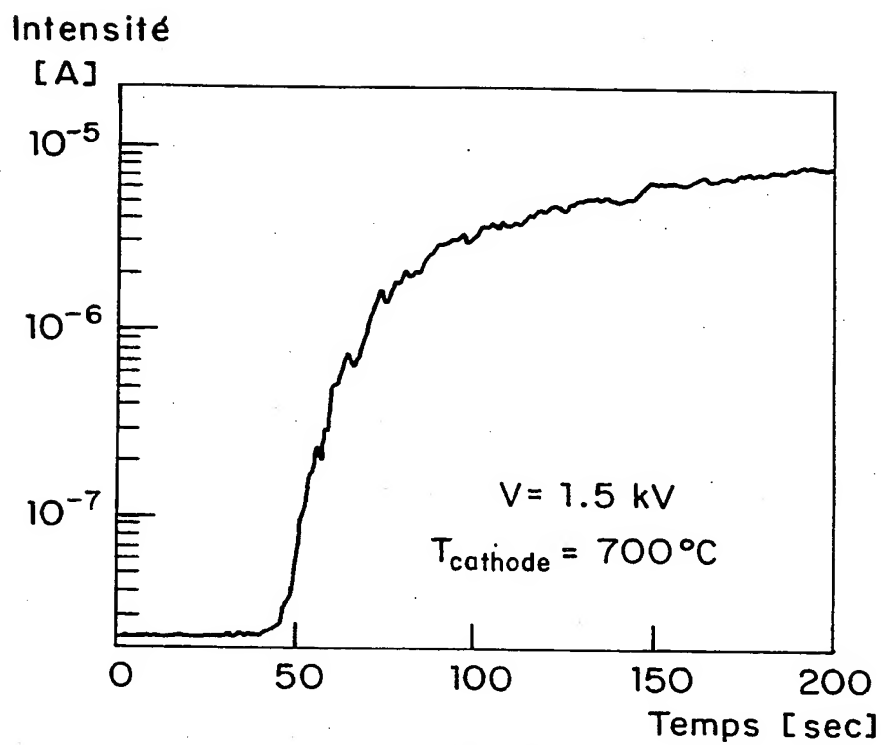


FIG. 6

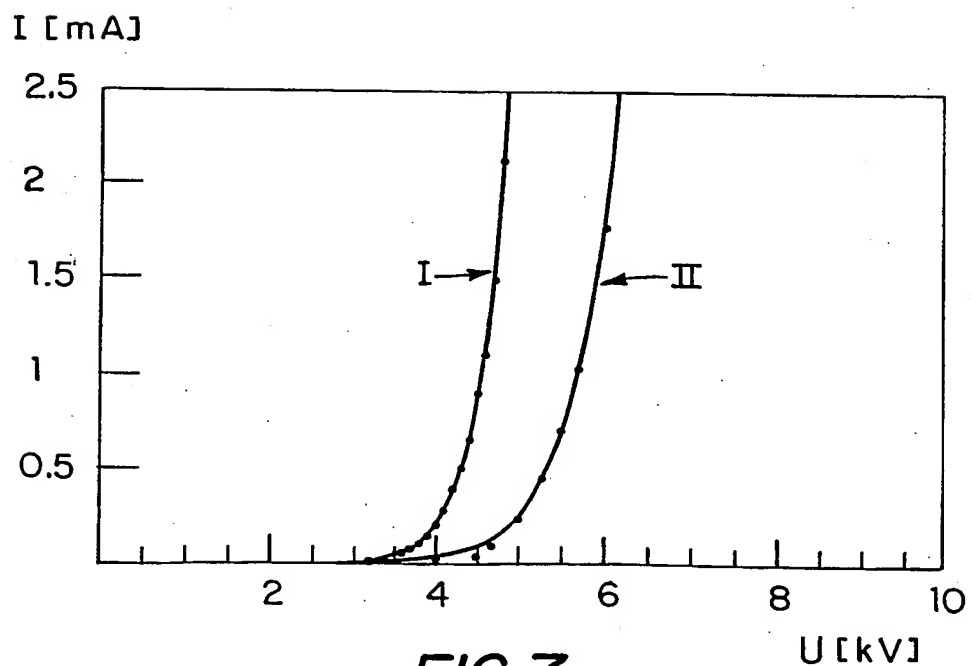


FIG. 7

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/CH 02/00102

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01B31/02 H01B9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B H01J H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 989 579 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC ;UNIV NORTH CAROLINA (US)) 29 March 2000 (2000-03-29) column 6, line 8 -column 9, line 14 figure 2	1,5,6, 11-14
A	---	3,8,9
P,X	EP 1 126 494 A (ULVAC CORP ;ISE ELECTRONICS CORP (JP)) 22 August 2001 (2001-08-22)	1,6-8, 11-14
A	column 7, line 33 - line 44 column 8, line 38 -column 10, line 29 figure 6	3
	---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2002

Date of mailing of the international search report

12/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/CH 02/00102

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 85612 A (UNITED KINGDOM GOVERNMENT ;DELLERO TARIK (CA); DESILETS SYLVAIN (C) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document	1,2,5-7, 11
P,X	SHI-CHENG CHEN ET AL: "Effect of catalyst on growth behavior of carbon nanotube synthesizing by microwave heating thermal chemical vapor deposition process" 13TH INTERNATIONAL VACUUM MICROELECTRONICS CONFERENCE, GUANGHOU, CHINA, 14-17 AUG. 2000, vol. 19, no. 3, pages 1026-1029, XP002200491 Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures), May-June 2001, AIP for American Vacuum Soc, USA ISSN: 0734-211X the whole document	1,5,6, 13,14
P,X	WO 01 23303 A (ELECTROVAC FABRIKATION ELEKTROTECHNISCHER SPEZIALARTIKEL GESELLSCHAFT ) 5 April 2001 (2001-04-05) the whole document	1,3,5-7, 11
P,A		13
P,A	BONARD J -M ET AL: "Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: Possibilities for luminescent tubes" APPLIED PHYSICS LETTERS, 30 APRIL 2001, AIP, USA, vol. 78, no. 18, pages 2775-2777, XP002200560 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,3-6, 11,13-15
A	QIN L C ET AL: "GROWING CARBON NANOTUBES BY MICROWAVE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 72, no. 26, 29 June 1998 (1998-06-29), pages 3437-3439, XP000771159 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,5,6, 11,12
	--- -/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern      if Application No

PCT/CH 02/00102

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>XU X ET AL: "A METHOD FOR FABRICATING LARGE-AREA, PATTERNED, CARBON NANOTUBE FIELD EMITTERS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 74, no. 17, 26 April 1999 (1999-04-26), pages 2549-2551, XP000829942 ISSN: 0003-6951 the whole document</p>	1,13-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern

Application No

PCT/CH 02/00102

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0989579	A	29-03-2000	EP	0989579 A2	29-03-2000
			JP	2000141056 A	23-05-2000
EP 1126494	A	22-08-2001	JP	2001229806 A	24-08-2001
			CN	1309408 A	22-08-2001
			EP	1126494 A1	22-08-2001
			US	2001028209 A1	11-10-2001
WO 0185612	A	15-11-2001	AU	5810901 A	20-11-2001
			WO	0185612 A2	15-11-2001
WO 0123303	A	05-04-2001	AT	407754 B	25-06-2001
			AT	166799 A	15-10-2000
			WO	0123303 A1	05-04-2001
			AU	6548300 A	30-04-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No  
PCT/CH 02/00102

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C01B31/02 H01B9/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C01B H01J H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 989 579 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC ;UNIV NORTH CAROLINA (US)) 29 mars 2000 (2000-03-29) colonne 6, ligne 8 -colonne 9, ligne 14 figure 2	1,5,6, 11-14
A	---	3,8,9
P,X	EP 1 126 494 A (ULVAC CORP ;ISE ELECTRONICS CORP (JP)) 22 août 2001 (2001-08-22)	1,6-8, 11-14
A	colonne 7, ligne 33 - ligne 44 colonne 8, ligne 38 -colonne 10, ligne 29 figure 6	3
	---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema      ernationale No  
PCT/CH 02/00102

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	WO 01 85612 A (UNITED KINGDOM GOVERNMENT ;DELLERO TARIK (CA); DESILETS SYLVAIN (C) 15 novembre 2001 (2001-11-15) le document en entier	1,2,5-7, 11
P,X	SHI-CHENG CHEN ET AL: "Effect of catalyst on growth behavior of carbon nanotube synthesizing by microwave heating thermal chemical vapor deposition process" 13TH INTERNATIONAL VACUUM MICROELECTRONICS CONFERENCE, GUANGHOU, CHINA, 14-17 AUG. 2000, vol. 19, no. 3, pages 1026-1029, XP002200491 Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures), May-June 2001, AIP for American Vacuum Soc, USA ISSN: 0734-211X le document en entier	1,5,6, 13,14
P,X	WO 01 23303 A (ELECTROVAC FABRIKATION ELEKTROTECHNISCHER SPEZIALARTIKEL GESELLSCHAFT ) 5 avril 2001 (2001-04-05) le document en entier	1,3,5-7, 11
P,A	BONARD J -M ET AL: "Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: Possibilities for luminescent tubes" APPLIED PHYSICS LETTERS, 30 APRIL 2001, AIP, USA, vol. 78, no. 18, pages 2775-2777, XP002200560 ISSN: 0003-6951 le document en entier	13
P,A	BONARD J -M ET AL: "Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: Possibilities for luminescent tubes" APPLIED PHYSICS LETTERS, 30 APRIL 2001, AIP, USA, vol. 78, no. 18, pages 2775-2777, XP002200560 ISSN: 0003-6951 le document en entier	1,3-6, 11,13-15
A	QIN L C ET AL: "GROWING CARBON NANOTUBES BY MICROWAVE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 72, no. 26, 29 juin 1998 (1998-06-29), pages 3437-3439, XP000771159 ISSN: 0003-6951 le document en entier	1,5,6, 11,12

-/--



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/CH 02/00102

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>XU X ET AL: "A METHOD FOR FABRICATING LARGE-AREA, PATTERNED, CARBON NANOTUBE FIELD EMITTERS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 74, no. 17, 26 avril 1999 (1999-04-26), pages 2549-2551, XP000829942 ISSN: 0003-6951 le document en entier</p>	1,13-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/CH 02/00102

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0989579	A	29-03-2000	EP 0989579 A2	29-03-2000
			JP 2000141056 A	23-05-2000
EP 1126494	A	22-08-2001	JP 2001229806 A	24-08-2001
			CN 1309408 A	22-08-2001
			EP 1126494 A1	22-08-2001
			US 2001028209 A1	11-10-2001
WO 0185612	A	15-11-2001	AU 5810901 A	20-11-2001
			WO 0185612 A2	15-11-2001
WO 0123303	A	05-04-2001	AT 407754 B	25-06-2001
			AT 166799 A	15-10-2000
			WO 0123303 A1	05-04-2001
			AU 6548300 A	30-04-2001